

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

T S13/9/1

BMS-0015

CX

13/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007922801

WPI Acc No: 1989-187913/198926

XRAM Acc No: C89-083099

Addition reaction-type imide cpds. - useful for thermoresistant adhesives or fillers

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1125381	A	19890517	JP 87283303	A	19871111	198926 B

Priority Applications (No Type Date): JP 87283303 A 19871111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1125381	A	27		

Abstract (Basic): JP 1125381 A

Addition reaction-type imide compounds have formula (I), where R1 and R2 = are H, -CH₃0 -C₂H₅ or Ph, A₁ and A₂ are e.g. (A) or (B), R₃ is (CH₂)_m, -C(CH₃)₂- , -C(CF₃)₂, -O-, -CO-, -S-, -SO₂0, etc., X₁ and X₂= -NH-CN -NH₂, -OH, OCN or -CN etc.

USE/ADVANTAGE - The imide compound is useful or thermoresistant adhesives or fillers.

0/3

Title Terms: ADD; REACT; TYPE; IMIDE; COMPOUND; USEFUL; THERMO; RESISTANCE; ADHESIVE; FILL

Derwent Class: A26; A81; E13; G03

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; C08F-022/40

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-C; E06-D18; G03-B02D

Plasdoc Codes (KS): 0026 0028 0029 0030 0031 0034 0037 0203 0206 0210 0224
0046 0228 1217 1238 1472 2043 2065 2180 2189 2205 2206 2682

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03& 05- 06- 062 064 072 075 080 086 10& 104 108 134 135 137 15&
155 174 227 24& 250 263 27- 273 293 343 360 44& 546 58- 609 689 723
725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C316 D014 D019 D021 D022 D023 D024 D025 D026 D029 D612 D699 E160
E199 E330 E520 E810 F011 F012 F015 F016 F019 F422 F432 F450 F499
G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G029 G033 G034 G035 G038 G039
G100 G111 G112 G113 G212 G221 G299 G563 G599 H100 H101 H141 H142
H212 H213 H401 H402 H441 H442 H541 H542 H543 H594 H599 H600 H608
H609 H661 H662 H663 H685 H689 H721 H722 H723 H731 H732 J011 J012
J331 J332 J342 J5 J523 J561 J581 J582 J583 K441 K442 K499 K534 K599
L110 L130 L143 L199 L355 L399 L9 L930 L999 M113 M119 M121 M122 M123
M129 M131 M132 M133 M134 M135 M136 M139 M141 M142 M145 M149 M150
M210 M211 M212 M240 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315
M316 M320 M321 M322 M331 M332 M333 M340 M342 M344 M353 M372 M391
M392 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M530 M531 M532 M533 M540
M541 M542 M710 M903 M904 Q331 Q622 8926-B8401-N 02238 02242 10712
43157

Ring Index Numbers: 02238; 02242; 10712; 43157

Derwent Registry Numbers: 1013-U; 1080-U

Generic Compound Numbers: 8926-B8401-N

?

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-125381

⑫ Int.Cl. 4'

C 07 D 487/04
// C 08 F 22/40

識別記号

137
CGC
CGD

府内整理番号

7430-4C
8620-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全 27 頁)

⑭ 発明の名称 付加反応型イミド系化合物、およびその樹脂組成物、およびその製造方法

⑮ 特願 昭62-283303

⑯ 出願 昭62(1987)11月11日

⑰ 発明者 西川 昭夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 発明者 小山 徹 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 発明者 浅野 秀樹 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑰ 代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

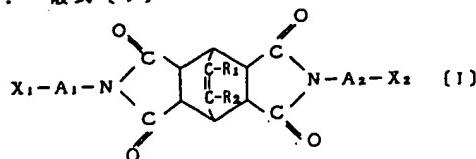
明細書

1. 発明の名称

付加反応型イミド系化合物、およびその樹脂組成物、およびその製造方法

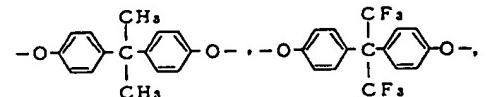
2. 特許請求の範囲

1. 一般式 [I]

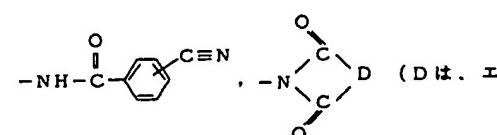
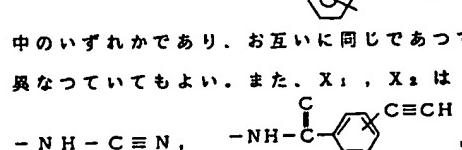


(式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついていてもよい。また、A₁、

A₂は、、 (R₃は、CH₃、CF₃、-CH₂-、-C-、-C-、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、



-N=N-, -CH=CH-, -CH=N-の中のいずれかである。), 、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついていてもよい。また、X₁、X₂は

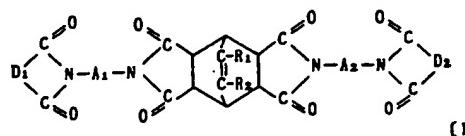


チレン性不飽和二重結合をもつ基である。)、-NH₂、-OH、-O-C≡N、-C≡Nの中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついていてもよい。]で表わされる付加反応型イミド系化合物。

2. 一般式 [II]

(1)

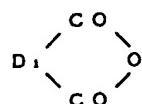
(2)



(式中、R₁, R₂ は、H, -CH₃, -C₂H₅, - の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なついててもよい。また、A₁, A₂ は、, , (R₃ は、CH₃, CF₃, $\text{---CH}_2\text{---}$, ---C--- , ---C--- , ---O--- , ---CO--- , ---S--- , ---SO_2--- , ---O---C---CH_3 , ---O---C---CF_3 , ---N=N--- , ---CH=CH--- , ---CH=N--- の中のいずれかである。), , の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なついててもよい。)

(3)

---O---C---CH_3 , ---O---C---CF_3 , ---N=N--- , ---CH=CH--- , ---CH=N--- の中のいずれかである。), , の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なついててもよい。) で表わされるアミノ基末端イミド系化合物と、一般式 (IV) 及び／又は (V)



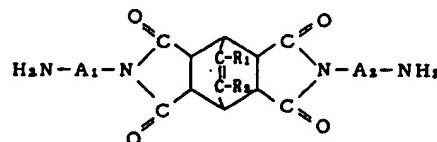
(IV)

(式中、D₁ は , または (Z は水素、メチル基またはハロゲン原子であり、n は 1 ~ 4 である。) で示

(5)

異なついててもよい。また、D₁, D₂ は、エチレン性不飽和二重結合をもつ基であり、お互いに同じであつても異なついててもよい。) で表わされる付加反応型イミド系化合物。

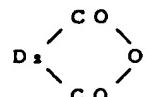
3. 一般式 (III)



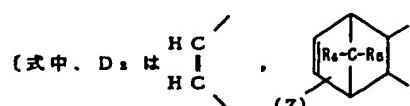
(式中、R₁, R₂ は、H, -CH₃, -C₂H₅, - の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なついててもよい。また、A₁, A₂ は、, , (R₃ は、CH₃, CF₃, $\text{---CH}_2\text{---}$, ---C--- , ---C--- , ---O--- , ---CO--- , ---S--- , ---SO_2--- , ---O---C---CH_3 , ---O---C---CF_3 , ---N=N--- , ---CH=CH--- , ---CH=N--- の中のいずれかである。), , の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なついててもよい。)

(4)

されるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物および一般式 (IV)



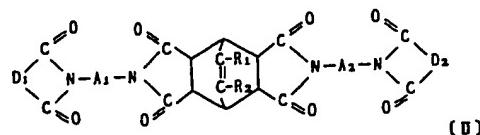
(V)



(式中、D₂ は , , (Z は水素、メチル基またはハロゲン原子であり、n は 1 ~ 4 である。) および 2 ~ 8 個の炭素原子をもち、そのうち、二個のカルボニル基と結合する二つの炭素原子同士が二重結合で結ばれている二価のエチレン性不飽和基から選ばれる基である。) で示されるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物とを付加反応させ、その後、脱水縮合反応させることを微とする下記一般式 (II)

されるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物および一般式 (IV)

(6)



〔式中、 R_1 、 R_2 は、H、-CH₃、-C₂H₅、
-C₆H₅の中のいずれかであり、お互いに同じ
であつても異なるついててもよい。また、A₁、
A₂は、、、、(R₂は、
CH₃、CF₃、
 $\xleftarrow{-CH_2-}$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、
 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、
 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $O-C_6H_4-C_6H_4-CF_3-$ 、
 $N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ の
中のいずれかである。）、、の
中のいずれかであり、お互いに同じであつても

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な付加反応型のイミド系化合物に係り、特に、成形加工性にすぐれた耐熱性付与に効果の大きいイミド系化合物、及び、この化合物をベースとする組成物に関する。

(発明の背景)

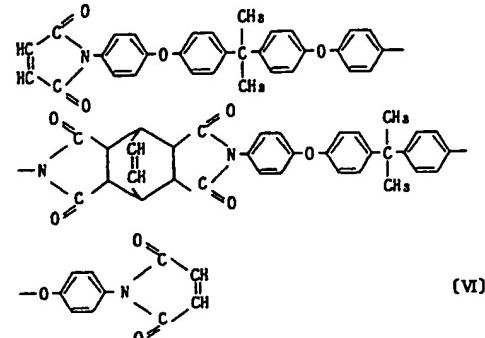
従来、耐熱性付与素材として、イミド系材料が注目されている。イミド系材料には、縮合型と付加型の二つの反応形態がある。前者は、耐熱性付与にすぐれる反面、成形加工性に大きな制限があり（特開昭48-31297号公報）、適用分野が極めて狭い領域に限定される。一方、後者は、成形加工性の面では、前者に比べて改善されているとは云うものの、未だ、不十分な上に、接着性、可とう性付与、耐熱性付与の面で十分ではない。すなわち、これまで、成形加工性、耐熱性、接着性、可とう性のバランス化を達成できる素材はなかつた。

(発明の目的)

本発明の目的は、成形加工性にすぐれ、しかも、

異なるつてもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不饱和二重結合をもつ基であり、お互に同じであつても異なるつてもよい。】で表わされる付加反応型イミド系化合物の製造方法。

4. 一般式(VI)が、



であることを特徴とする付加反応型イミド系化合物。

5. 特許請求の範囲第1項の付加反応型のイミド系化合物を含む樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(8)

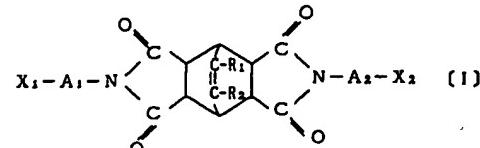
耐熱性、可とう性、接着性のバランス化を達成し
うる新らしい素材、及びこの素材をベースとする
樹脂組成を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明は、従来のポリイミド系材料、すなわち、縮合型と付加型の長所を、分子骨格に採り入れることにより達成された。その要旨は、以下の事項によりなつてゐる。

(1)

一般式(1)

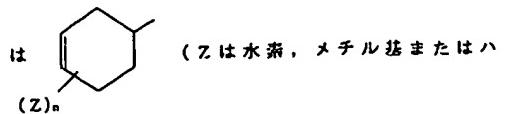


〔式中、 R_1 、 R_2 は、 H 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、
 の中のいずれかであり、お互に同じ
 であつても異なるついててもよい。また、 A_1 、

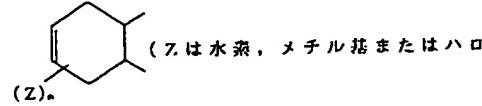
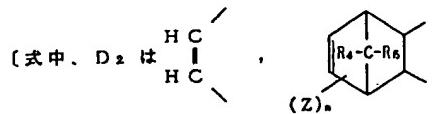
A_2 は、 , R_3 (R_3 は、

191

—847—



ロゲン原子であり、R₄、R₅はH又はメチル基、nは1~4である。)で示されるエチレン性不饱和ジカルボン酸無水物および一般式(IV)



ゲン原子であり、R₄、R₅はH又はメチル基、nは1~4である。)および2~8個の炭素原子をもち、そのうち、二個のカルボニル基と結合する二つの炭素原子同士が二重結合で結ばれ

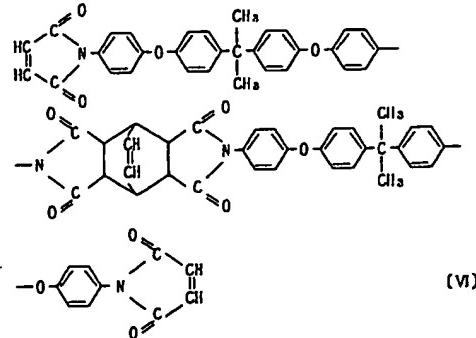
(15)

-N=N-, -CH=CH-, -CH=N-の中のいずれかである。),  , 

中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついててもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不饱和二重結合をもつ基であり、お互いに同じであつても異なるついててもよい。)で表わされる付加反応型イミド系化合物の製造方法。

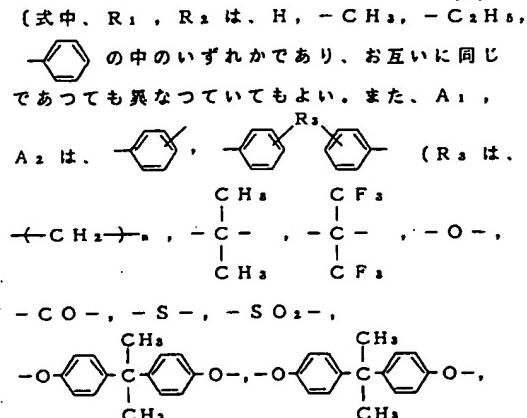
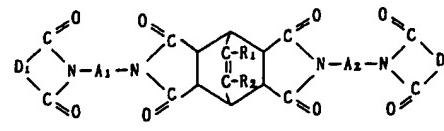
(4)

一般式[VI]が、

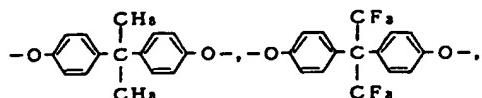


(17)

ている二価のエチレン性不饱和基から選ばれる基である。)で示されるエチレン性不饱和ジカルボン酸無水物とを付加反応させ、その後、脱水縮合反応させることを特徴とする下記一般式(II)



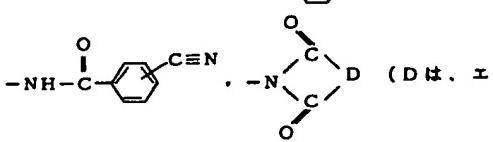
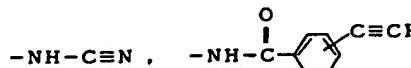
$-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$,



$-N=N-$, $-CH=CH-$, $-CH=N-$ の中

のいずれかである。),

いずれかであり、お互いに同じであつても異なつていてもよい。また、 X_1 , X_2 は

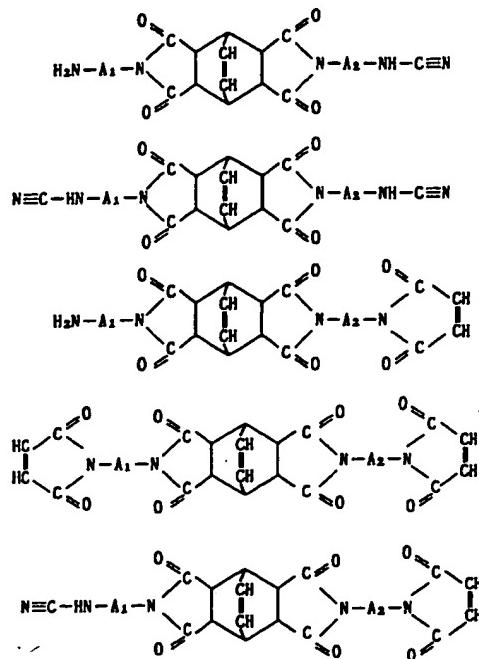


チレン性不飽和二重結合をもつ基である。).

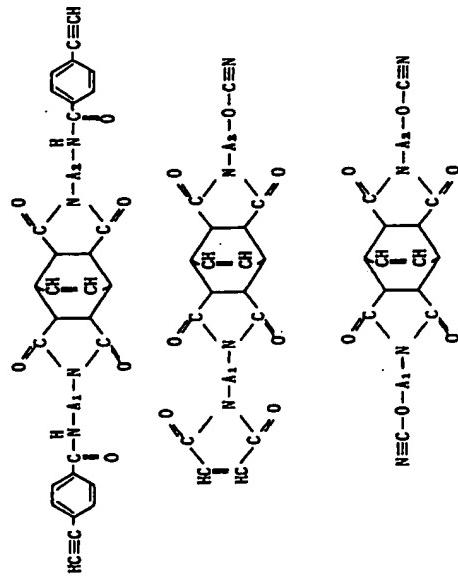
$-NH_2$, $-OH$, $-O-C\equiv N$, $-C\equiv N$ の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるつていてもよい。)で表わされる付加反応型イミ

(18)

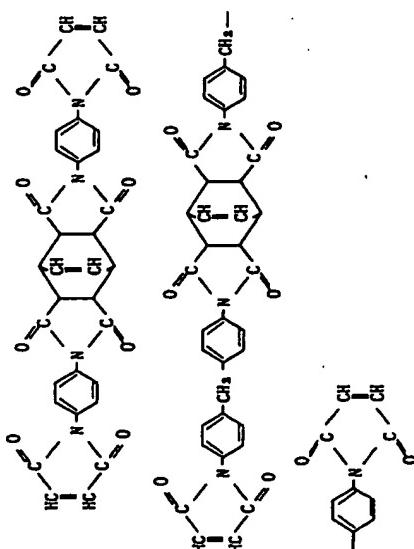
ド系化合物とは、例えば、次のようなものがある。



(20)

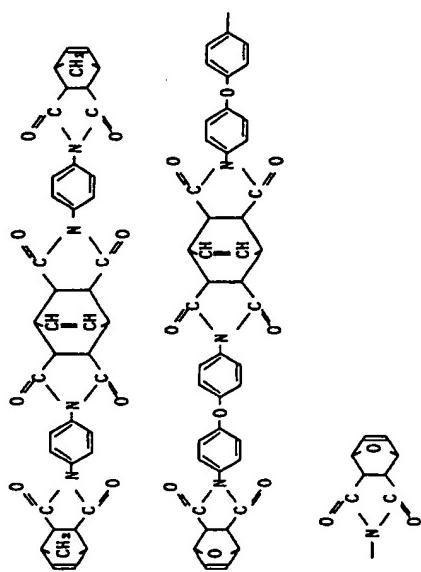


(21)

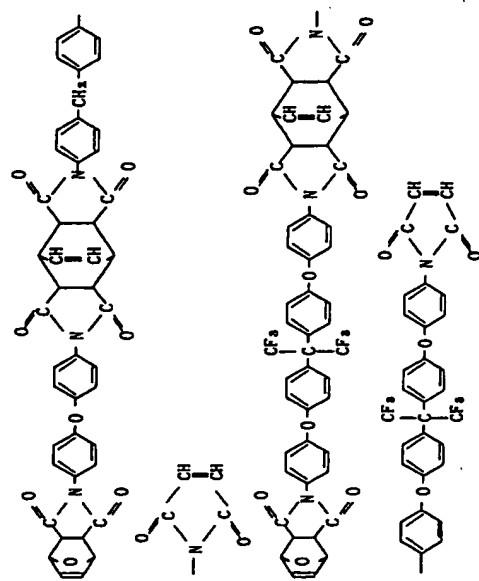


(実験例1の反応物)

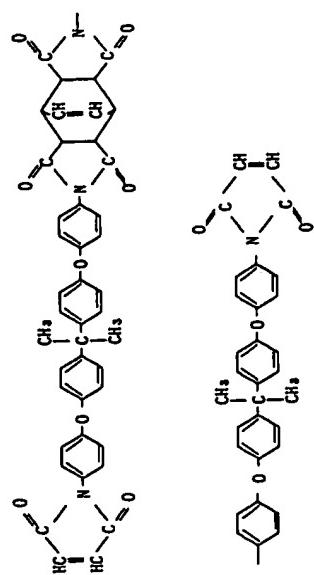
(22)



(25)

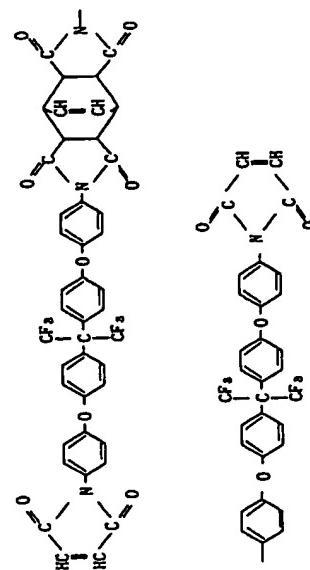


(26)



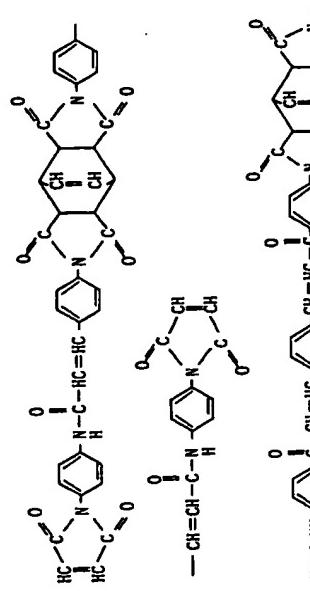
(実施例2の反応物)

(23)

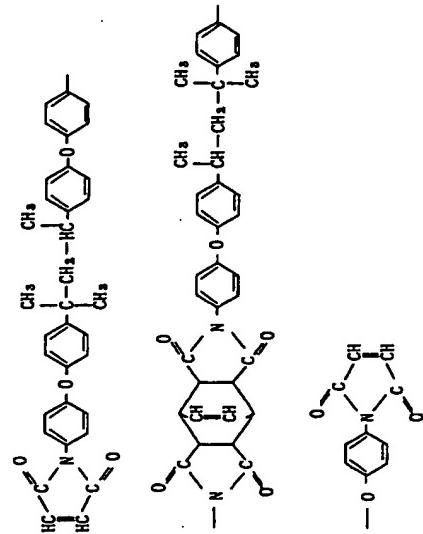
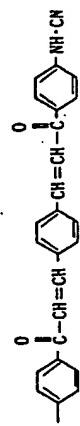


(実施例3の反応物)

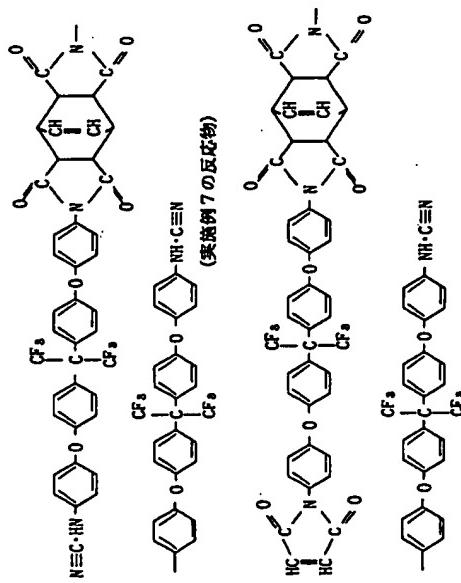
(24)



(29)

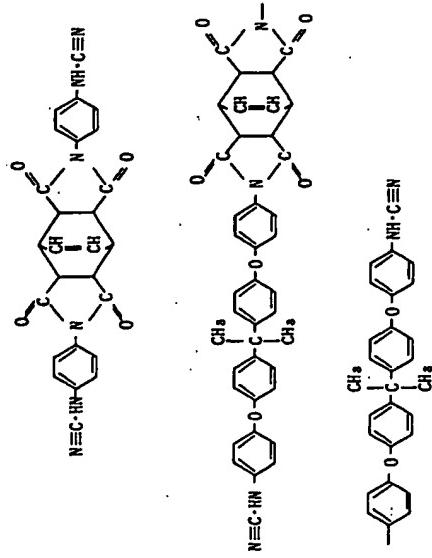


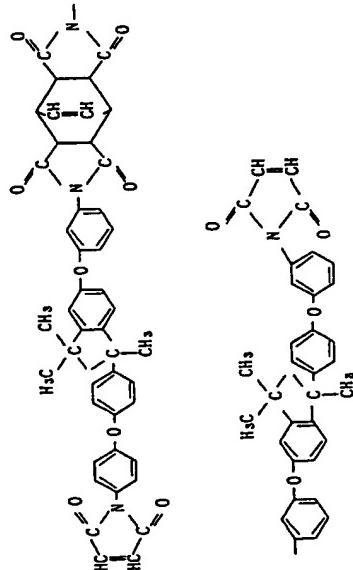
(30)



(27)

(28)

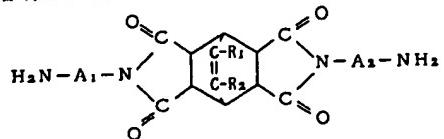


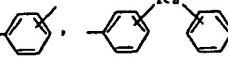


(31)

いずれかであり、お互いに同じであつても異なるついてもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不飽和二重結合をもつ基であり、お互いに同じであつても異なるついてもよい。)で表わされる不飽和イミド系化合物、並びにこの化合物の反応重合物は、耐熱性付与の点ですぐれており、積層材、成形材、接着剤、各種構造材、被覆材など幅広い用途に展開が可能であり、航空宇宙、電気機器、電子部品などの分野への適用に有利である。

該一般式〔II〕で表わされる不飽和イミド系化合物は、例えば、一般式〔III〕

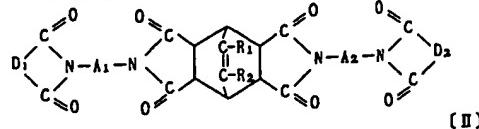


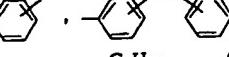
〔式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついてもよい。また、A₁、A₂は、、（R₃は、

(33)

などがあり、これらの中で

一般式〔II〕



〔式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついてもよい。また、A₁、A₂は、、（R₃は、、、、、、、、、、、、、、の中のいずれかである。）、、の中のい

(32)

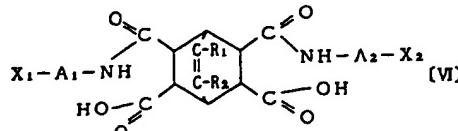
 
、、、、、、、、、、、の中のいずれかである。）、、の中のい

ずれかであり、お互いに同じであつても異なるついてもよい。)で表わされるアミノ基末端イミド系化合物と、一般式〔IV〕及び／又は〔V〕で表わされるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物とを公知の方法により、反応させることにより得ることも出来る。すなわち、式〔III〕のイミド結合をもつジアミン化合物および一般式〔IV〕及び〔V〕のエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を、有機溶剤中で接触させる方法がある。

アミン化合物と不飽和ジカルボン酸無水物とは

(34)

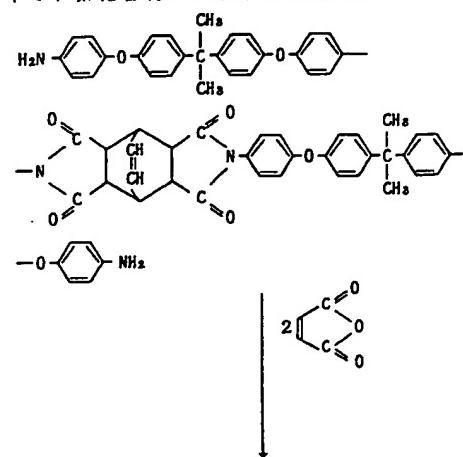
化学量論上は 1 : 2 当量比、工業的には 1 : 1.95 ~ 2.05 当量比が適當である。この反応によつて、一旦、下式 [VI] で示されるアミド酸が生じる。前記有機溶剤として N-メチルピロリドン、



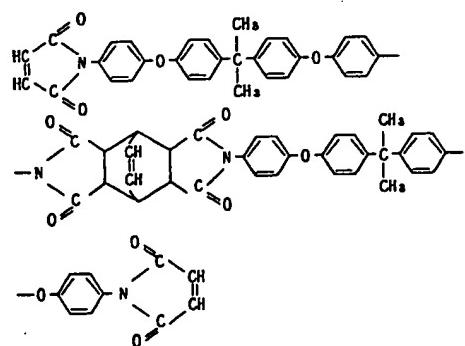
N-メチルカプロラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ジエチルケトンなどがある。次に、第二段階として、イミドマレインアミド酸を、環化脱水させてイミド環を生成させる。この方法としては、U.S.P.3,018,290号、U.S.P.3,018,292号およびU.S.P.3,127,414号などに記載の公知の方法を用いればよい。即ち、式 [VI] のアミド酸からの脱水は、無水物として無水酢酸を、アミド酸基 1 モル当り 1.05 ないし 1.5 モルの量で用いて、第三アミン、例えば、トリエチルアミンをアミド酸基 1 モルに対して 0.15 ないし 0.5 モルを添加し、更に、触媒

(35)

としてアミド酸基 1 モルに対して 0.5 ないし 0.05 モルの酢酸ニツケル、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどの存在下でアセトン中で行うとよい。例えば、本発明の付加反応型のイミド系化合物の中でも、特に有用な付加反応型のエーテルイミド系化合物は、以下の反応過程

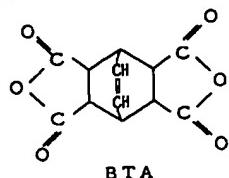


(36)



を経て得られる。

また、例えば、

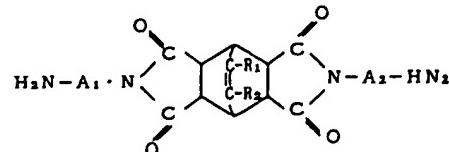


ビシクロ-(2,2,2)-オクテン-1-(2,3,5,6)、テトラカルボン酸二無水物、1モルと、芳香族ジアミンおよび/または脂肪族ジアミンの2モルと、エチレン性不飽和ジカルボ

(37)

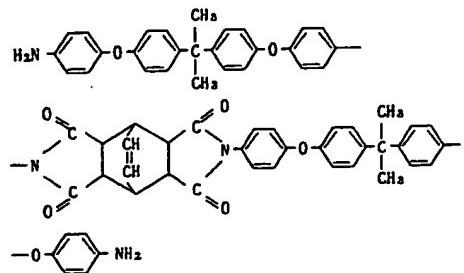
ン酸無水物 2 モルとを、同時に、5 ℃以下の窒素雰囲気中で、搅拌反応を行ない、アミド酸を生成した後、無水酢酸中で、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの触媒、及び/又は、トリエチルアミンなどの第三級アミンの存在下で、脱水縮合反応を進行させて、本発明の付加反応型イミド系化合物を得ることも出来る。

前記、一般式 [III]



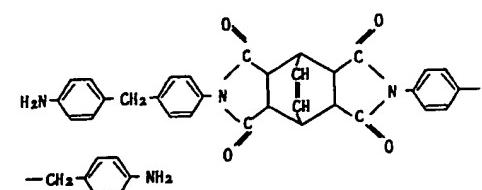
[式中、R₁、R₂ は、H、-CH₃、-C₂H₅、-C₆H₅ の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なついててもよい。また、A₁、A₂ は、-CH₂-、-CH(R₃)-、(R₃ は、-CH₂-、-CH(R₄)-、(R₄ は、-CH₂-、-CH(R₅)-、(R₅ は、-CH₂-、-CH(R₆)-、(R₆ は、-CH₂-、-CH(R₇)-、(R₇ は、-CH₂-、-CH(R₈)-、(R₈ は、-CH₂-、-CH(R₉)-、(R₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₀)-、(R₁₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₁)-、(R₁₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₂)-、(R₁₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₃)-、(R₁₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₄)-、(R₁₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₅)-、(R₁₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₆)-、(R₁₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₇)-、(R₁₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₈)-、(R₁₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₉)-、(R₁₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₀)-、(R₂₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₁)-、(R₂₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₂)-、(R₂₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₃)-、(R₂₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₄)-、(R₂₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₅)-、(R₂₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₆)-、(R₂₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₇)-、(R₂₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₈)-、(R₂₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₉)-、(R₂₉ は、-CH₂-、-CH(R₃₀)-、(R₃₀ は、-CH₂-、-CH(R₃₁)-、(R₃₁ は、-CH₂-、-CH(R₃₂)-、(R₃₂ は、-CH₂-、-CH(R₃₃)-、(R₃₃ は、-CH₂-、-CH(R₃₄)-、(R₃₄ は、-CH₂-、-CH(R₃₅)-、(R₃₅ は、-CH₂-、-CH(R₃₆)-、(R₃₆ は、-CH₂-、-CH(R₃₇)-、(R₃₇ は、-CH₂-、-CH(R₃₈)-、(R₃₈ は、-CH₂-、-CH(R₃₉)-、(R₃₉ は、-CH₂-、-CH(R₄₀)-、(R₄₀ は、-CH₂-、-CH(R₄₁)-、(R₄₁ は、-CH₂-、-CH(R₄₂)-、(R₄₂ は、-CH₂-、-CH(R₄₃)-、(R₄₃ は、-CH₂-、-CH(R₄₄)-、(R₄₄ は、-CH₂-、-CH(R₄₅)-、(R₄₅ は、-CH₂-、-CH(R₄₆)-、(R₄₆ は、-CH₂-、-CH(R₄₇)-、(R₄₇ は、-CH₂-、-CH(R₄₈)-、(R₄₈ は、-CH₂-、-CH(R₄₉)-、(R₄₉ は、-CH₂-、-CH(R₅₀)-、(R₅₀ は、-CH₂-、-CH(R₅₁)-、(R₅₁ は、-CH₂-、-CH(R₅₂)-、(R₅₂ は、-CH₂-、-CH(R₅₃)-、(R₅₃ は、-CH₂-、-CH(R₅₄)-、(R₅₄ は、-CH₂-、-CH(R₅₅)-、(R₅₅ は、-CH₂-、-CH(R₅₆)-、(R₅₆ は、-CH₂-、-CH(R₅₇)-、(R₅₇ は、-CH₂-、-CH(R₅₈)-、(R₅₈ は、-CH₂-、-CH(R₅₉)-、(R₅₉ は、-CH₂-、-CH(R₆₀)-、(R₆₀ は、-CH₂-、-CH(R₆₁)-、(R₆₁ は、-CH₂-、-CH(R₆₂)-、(R₆₂ は、-CH₂-、-CH(R₆₃)-、(R₆₃ は、-CH₂-、-CH(R₆₄)-、(R₆₄ は、-CH₂-、-CH(R₆₅)-、(R₆₅ は、-CH₂-、-CH(R₆₆)-、(R₆₆ は、-CH₂-、-CH(R₆₇)-、(R₆₇ は、-CH₂-、-CH(R₆₈)-、(R₆₈ は、-CH₂-、-CH(R₆₉)-、(R₆₉ は、-CH₂-、-CH(R₇₀)-、(R₇₀ は、-CH₂-、-CH(R₇₁)-、(R₇₁ は、-CH₂-、-CH(R₇₂)-、(R₇₂ は、-CH₂-、-CH(R₇₃)-、(R₇₃ は、-CH₂-、-CH(R₇₄)-、(R₇₄ は、-CH₂-、-CH(R₇₅)-、(R₇₅ は、-CH₂-、-CH(R₇₆)-、(R₇₆ は、-CH₂-、-CH(R₇₇)-、(R₇₇ は、-CH₂-、-CH(R₇₈)-、(R₇₈ は、-CH₂-、-CH(R₇₉)-、(R₇₉ は、-CH₂-、-CH(R₈₀)-、(R₈₀ は、-CH₂-、-CH(R₈₁)-、(R₈₁ は、-CH₂-、-CH(R₈₂)-、(R₈₂ は、-CH₂-、-CH(R₈₃)-、(R₈₃ は、-CH₂-、-CH(R₈₄)-、(R₈₄ は、-CH₂-、-CH(R₈₅)-、(R₈₅ は、-CH₂-、-CH(R₈₆)-、(R₈₆ は、-CH₂-、-CH(R₈₇)-、(R₈₇ は、-CH₂-、-CH(R₈₈)-、(R₈₈ は、-CH₂-、-CH(R₈₉)-、(R₈₉ は、-CH₂-、-CH(R₉₀)-、(R₉₀ は、-CH₂-、-CH(R₉₁)-、(R₉₁ は、-CH₂-、-CH(R₉₂)-、(R₉₂ は、-CH₂-、-CH(R₉₃)-、(R₉₃ は、-CH₂-、-CH(R₉₄)-、(R₉₄ は、-CH₂-、-CH(R₉₅)-、(R₉₅ は、-CH₂-、-CH(R₉₆)-、(R₉₆ は、-CH₂-、-CH(R₉₇)-、(R₉₇ は、-CH₂-、-CH(R₉₈)-、(R₉₈ は、-CH₂-、-CH(R₉₉)-、(R₉₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₀)-、(R₁₀₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₁)-、(R₁₀₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₂)-、(R₁₀₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₃)-、(R₁₀₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₄)-、(R₁₀₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₅)-、(R₁₀₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₆)-、(R₁₀₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₇)-、(R₁₀₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₈)-、(R₁₀₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₀₉)-、(R₁₀₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₀)-、(R₁₁₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₁)-、(R₁₁₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₂)-、(R₁₁₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₃)-、(R₁₁₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₄)-、(R₁₁₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₅)-、(R₁₁₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₆)-、(R₁₁₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₇)-、(R₁₁₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₈)-、(R₁₁₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₁₉)-、(R₁₁₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₀)-、(R₁₂₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₁)-、(R₁₂₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₂)-、(R₁₂₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₃)-、(R₁₂₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₄)-、(R₁₂₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₅)-、(R₁₂₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₆)-、(R₁₂₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₇)-、(R₁₂₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₈)-、(R₁₂₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₂₉)-、(R₁₂₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₀)-、(R₁₃₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₁)-、(R₁₃₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₂)-、(R₁₃₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₃)-、(R₁₃₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₄)-、(R₁₃₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₅)-、(R₁₃₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₆)-、(R₁₃₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₇)-、(R₁₃₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₈)-、(R₁₃₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₃₉)-、(R₁₃₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₀)-、(R₁₄₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₁)-、(R₁₄₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₂)-、(R₁₄₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₃)-、(R₁₄₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₄)-、(R₁₄₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₅)-、(R₁₄₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₆)-、(R₁₄₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₇)-、(R₁₄₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₈)-、(R₁₄₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₄₉)-、(R₁₄₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₀)-、(R₁₅₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₁)-、(R₁₅₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₂)-、(R₁₅₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₃)-、(R₁₅₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₄)-、(R₁₅₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₅)-、(R₁₅₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₆)-、(R₁₅₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₇)-、(R₁₅₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₈)-、(R₁₅₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₅₉)-、(R₁₅₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₀)-、(R₁₆₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₁)-、(R₁₆₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₂)-、(R₁₆₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₃)-、(R₁₆₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₄)-、(R₁₆₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₅)-、(R₁₆₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₆)-、(R₁₆₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₇)-、(R₁₆₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₈)-、(R₁₆₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₆₉)-、(R₁₆₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₀)-、(R₁₇₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₁)-、(R₁₇₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₂)-、(R₁₇₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₃)-、(R₁₇₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₄)-、(R₁₇₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₅)-、(R₁₇₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₆)-、(R₁₇₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₇)-、(R₁₇₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₈)-、(R₁₇₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₇₉)-、(R₁₇₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₀)-、(R₁₈₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₁)-、(R₁₈₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₂)-、(R₁₈₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₃)-、(R₁₈₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₄)-、(R₁₈₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₅)-、(R₁₈₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₆)-、(R₁₈₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₇)-、(R₁₈₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₈)-、(R₁₈₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₈₉)-、(R₁₈₉ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₀)-、(R₁₉₀ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₁)-、(R₁₉₁ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₂)-、(R₁₉₂ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₃)-、(R₁₉₃ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₄)-、(R₁₉₄ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₅)-、(R₁₉₅ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₆)-、(R₁₉₆ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₇)-、(R₁₉₇ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₈)-、(R₁₉₈ は、-CH₂-、-CH(R₁₉₉)-、(R₁₉₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₀)-、(R₂₀₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₁)-、(R₂₀₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₂)-、(R₂₀₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₃)-、(R₂₀₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₄)-、(R₂₀₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₅)-、(R₂₀₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₆)-、(R₂₀₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₇)-、(R₂₀₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₈)-、(R₂₀₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₀₉)-、(R₂₀₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₀)-、(R₂₁₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₁)-、(R₂₁₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₂)-、(R₂₁₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₃)-、(R₂₁₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₄)-、(R₂₁₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₅)-、(R₂₁₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₆)-、(R₂₁₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₇)-、(R₂₁₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₈)-、(R₂₁₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₁₉)-、(R₂₁₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₀)-、(R₂₂₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₁)-、(R₂₂₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₂)-、(R₂₂₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₃)-、(R₂₂₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₄)-、(R₂₂₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₅)-、(R₂₂₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₆)-、(R₂₂₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₇)-、(R₂₂₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₈)-、(R₂₂₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₂₉)-、(R₂₂₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₀)-、(R₂₃₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₁)-、(R₂₃₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₂)-、(R₂₃₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₃)-、(R₂₃₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₄)-、(R₂₃₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₅)-、(R₂₃₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₆)-、(R₂₃₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₇)-、(R₂₃₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₈)-、(R₂₃₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₃₉)-、(R₂₃₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₀)-、(R₂₄₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₁)-、(R₂₄₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₂)-、(R₂₄₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₃)-、(R₂₄₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₄)-、(R₂₄₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₅)-、(R₂₄₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₆)-、(R₂₄₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₇)-、(R₂₄₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₈)-、(R₂₄₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₄₉)-、(R₂₄₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₀)-、(R₂₅₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₁)-、(R₂₅₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₂)-、(R₂₅₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₃)-、(R₂₅₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₄)-、(R₂₅₄ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₅)-、(R₂₅₅ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₆)-、(R₂₅₆ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₇)-、(R₂₅₇ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₈)-、(R₂₅₈ は、-CH₂-、-CH(R₂₅₉)-、(R₂₅₉ は、-CH₂-、-CH(R₂₆₀)-、(R₂₆₀ は、-CH₂-、-CH(R₂₆₁)-、(R₂₆₁ は、-CH₂-、-CH(R₂₆₂)-、(R₂₆₂ は、-CH₂-、-CH(R₂₆₃)-、(R₂₆₃ は、-CH₂-、-CH(R₂₆₄)-、(R₂₆₄ は、-CH

$-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$,
 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$, $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$,
 $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-CH=N-$ の中の
 のいずれかである。), C_6H_4 , C_6H_4 の中のい
 ずれかであり、お互いに同じであつても異なつて
 いてもよい。) で表わされるアミノ基末端イミド
 系化合物とは、前記の

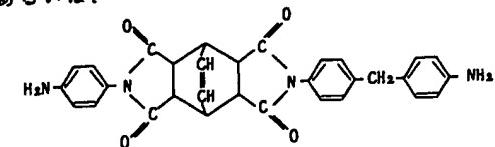


を始め

(39)

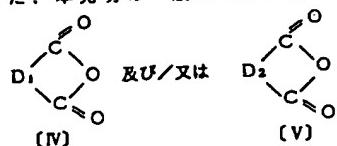


あるいは、



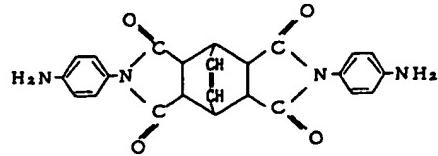
などがある。

また、本発明の一般式 (IV) 及び／又は (V)

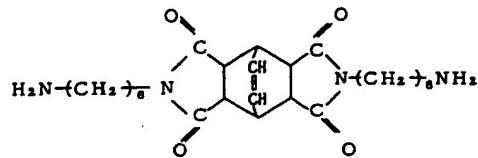


(式中、D₁, D₂: 前記と同じであり、エチレン性不饱和二重結合を含む二価の有機基であり、お互いに同じであつても異なつていてもよい。) で表わされるエチレン性不饱和ジカルボン酸無水物は、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、

(41)



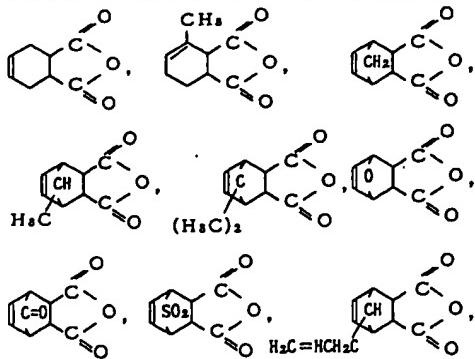
N, N-ジアミノ・ヘキサメチレン【ビシクロ-(2, 2, 2)オクテン- (7)-2 : 3, 5 : 6-テトラカルボン酸-2 : 3, 5 : 6-ジイミド】



N, N-ジアミノジフェニルメタン【ビシクロ-(2, 2, 2)オクテン- (7)-2 : 3, 5 : 6-テトラカルボン酸-2 : 3, 5 : 6-ジイミド】

(40)

無水イタコン酸、無水ピロシコン酸、無水ジクロルマレイン酸、あるいは、これらの化合物とジシクロジエンとのデールス・アルダ付加物。



などがある。

また、本発明の一般式 (II) で表わされる、付加反応型イミド系化合物は、ポリアミン、特にジアミンと反応して、可挠性のすぐれた耐熱材料となる。ここで、アミン系化合物は、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジン、3, 3'-ジメチル-4, 4-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジン、

(42)

3, 3-ジメトキシベンジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフайд、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホオキサイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4-ジアミベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)アニリン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)-n-ブチルアミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)アミン、m-アミノベンゾイル-p-アミノアニリド、4-

(43)

アミノフェニル-3-アミノベンゾエイト、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、3, 3'-ジアミノアゾベンゼン、ビス(3-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、1, 5-ジアミノナフタリン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキシジアゾール、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2, 4(p-β-アミノ-第三級ブチルフェニル)エーテル、p-ビス-2-(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(1, 1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘ

(44)

ブタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチノナメチレンジアミン、1, 4-ジアミンシクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロビル)スルフайд、N, N-ビス(3-アミノプロビル)メチルアミンなどが挙げられる。

又、N-アリール置換芳香族トリアミンの例としては、2, 4-ジアミノジフェニルアミン、2, 4-ジアミノ-5-メチル-ジフェニルアミン、2, 4-ジアミノ-4'-メチル-ジフェニルアミン、1-アニリノ-2, 4-ジアミノナフタリン、3, 3'-ジアミノ-4-アニリノベンゾフェノンなどがある。

また、成形加工性の改良、あるいは、硬化物の可とう性付与、接着性向上の観点から、特に好ましいアミン系化合物として、例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-ブチロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エ

(45)

アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 11-ジアミノオクタデカン、2, 12-ジアミノオクタデカン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘ

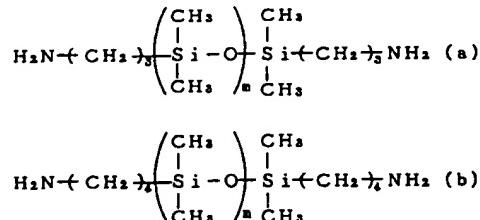
(46)

-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、
ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
ビス[3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
3,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ペンタン、
1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,

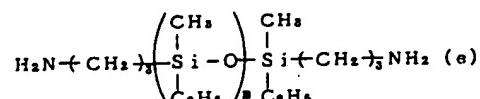
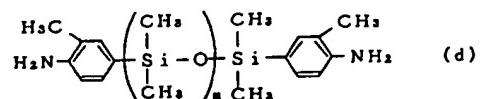
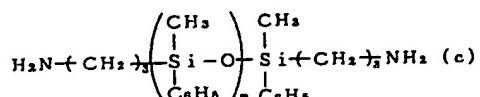
(47)

3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、また、2,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-メチルペンタン、
2,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-(フルオロ)-メチルペンタン、
あるいは、1-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,3,3-トリメチル-6-(3-アミノフェノキシ)インダン、6,6'-ビス(3-アミノフェノキシ)-3,3,3',3'
-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンなどのエーテルジアミ系化合物がある。

また、接着性改善、耐湿性、低応力化を計るには、



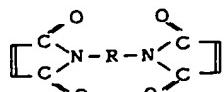
(48)



(式中、mは1~100である。)

などのシロキサン系化合物を併用することが有効である。

もちろん、本発明の樹脂組成物には、従来、公知のN,N'-置換ビスマレイミド次式

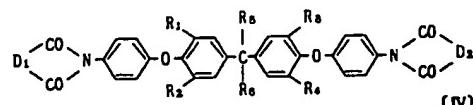


(式中、Rはアルキレン基、アリレン基またはそれらの置換された二価の有機基を示す)で表わさ

(49)

れる化合物で、例えばN,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-メタキシレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド等を挙げることができ、又、これらの二種以上を混合して使用することもできる。更に、モノ置換マレイミド、トリ置換マレイミド、テトラ置換マレイミドと前述の置換ビスマレイミドとの混合物も、適宜、使用することができる。

また、一般式(IV)



(50)

(式中、 R_1 ～ R_4 は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素または臭素を示し、互いに同じであつても異なつていてもよい。 R_5 および R_6 は水素、メチル基、エチル基、トリフルオルメチル基またはトリクロロメチル基、また、 D_1 、 D_2 はエチレン性不飽和二重結合を有する二価の有機基であり、お互に同じであつても異なるついてもよい。)で表わされる不飽和ビスエーテルイミド系化合物を用いることは、耐熱性と可とう性との両立を可能とし、無機物、金属ガラスなどに対する接着性の向上、組成物の溶媒への溶解性増大に効果を發揮する。

本発明の一般式〔IV〕で表わされるビスエーテルイミド系化合物としては、例えば2, 2-ビス[4-(4-マレイイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイイミドフェノキシ)フェニル]。

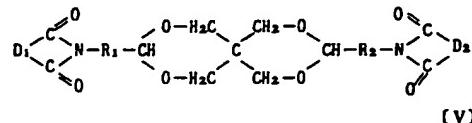
(51)

また、本発明に於いて、一般式 (V)

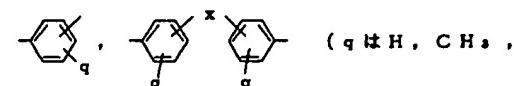
(53)

シ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-エチル-4-(マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-プロビル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-イソプロビル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-n-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-sec-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メトキシ-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、1, 1-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] エタン、1, 1-ビス [3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] エタン、1, 1-ビス [3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] エタン、ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] メタン、ビス [3-メチル-4-(4-

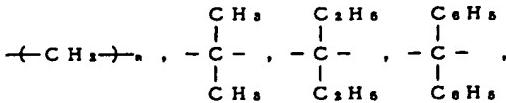
(52)



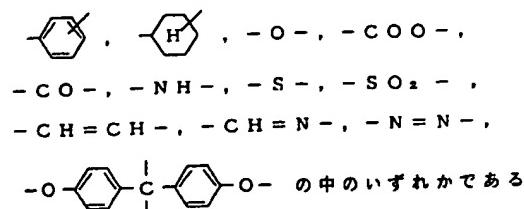
〔式中、 D_1 、 D_2 は、2ないし24個の炭素原子をもち、少なくとも重合可能な
結合を含む二価の有機基であり、お互に同じであつても異なつていてもよい。また、 R_1 、 R_2 は、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 。 $(n$ は1~10である。)。



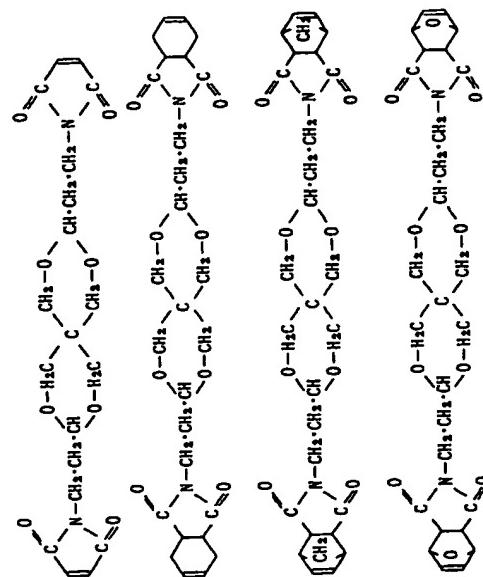
C_2H_5 , $C\&$, Br , F , $-OCH_3$, $-OC_2H_5$,
 $-OH$ の中のいずれかである。また、 x は



(54)

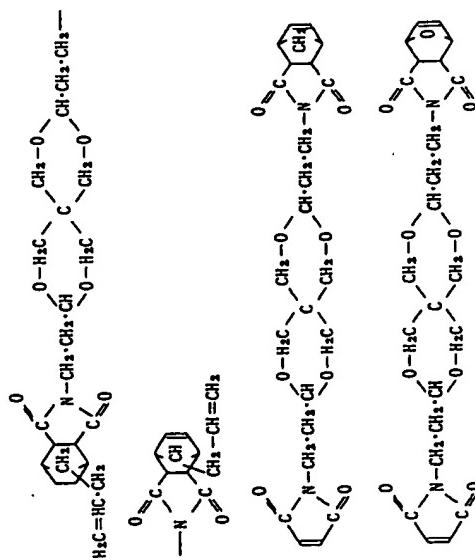


.) のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついててもよい。) で表わされる 2, 4, 8, 10-テトラオキサビロ [5, 5] ウンデカンの不飽和ビスイミド系化合物を、硬化剤に用いることにより、可とう性付与、低収縮率化、耐クラック性の向上が可能となる。このような化合物は、例えば、



(55)

(56)



(57)

本発明の一般式 (1) で表わされる付加反応型イミド系化合物は、ビニル、アリルおよびアクリル型でありうる少なくとも一種の重合可能な

$\text{CH}_2=\text{C}$ 基を含有する単量体を添加することにより変性できる。ここで、単量体は、例えば、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルステレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルフタレートプレポリマ、クロルステレン、ジクロルステレン、プロムステレン、ジプロムステレン、ジアリルベンゼンホスホネート、ジアリルアリールホスフィル酸エステル、アクリル酸、メタアクリル酸エステル、トリアリルシアヌレート、トリアリルシアヌレートプレポリマ、トリブロモフェノールアリルエーテルなどがあり、これらの一種または二種以上を併用して使用できる。

また、本発明の一般式 (1) で表わされる付加反応型イミド系化合物は、公知の不飽和ポリエステルを加えることにより、硬化前に変性可能である。ここで、不飽和ポリエステルとは、不飽和二

塩基酸、飽和二塩基酸およびその無水物、または、これらの低級アルキルエステル誘導体等とジオール、または、アルキレンモノオキサイド、および、その誘導体等から、触媒の存在、または、不存在下にエステル化、エステル交換等の反応を利用して縮合、または、付加重合することによって合成された不飽和基を含有するポリエステル樹脂母体と、エチレン系（例えばビニル基、アリル基等）の重合性化合物、ならびに過酸化物触媒との混合物からなるものである。この他に、ビスフェノールA型ならびにノボラツク型等のエポキシ化合物とメタアクリル酸、または、アクリル酸と反応して得られるビニルエステル系樹脂も有用である。ここで、不飽和二塩基酸、飽和二塩基酸の代表的なものは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマ酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水メチルグル

(59)

タル酸、ビメリン酸、ヘキサヒドロフタル酸およびその無水物、テトラヒドロフタル、無水カービン酸、ヘソト酸およびその無水物、テトラクロロフタル酸およびその無水物、テトラブロムフタル酸およびその無水物、これらの低級アルキルエステル等が使用され、ジオール成分は、エチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、1, 3-ネオペンチルグリコール、ジブロムネオペンチルグリコール、ビスフェノールジオキジエチルエーテル、水素化ビスフェノールA、2, 2-ジ(4-ヒドロキシブロポキシフェニル)プロパン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、3, 3, 3-トリクロロプロピレンオキサイド、2-メチル-3, 3, 3-トリクロロプロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエー

(60)

テル等が使用される。また、必要に応じ、本発明の目的を損なわれない範囲で、三官能以上の多塩基酸およびまたは多価アルコールを併用してもよい。架橋剤は、例えば、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルフタレートブレポリマー、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ジアリルベンゼンホスホネート、ジアリルアリールホスフィル酸エステル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、トリアリルシアヌレート、トリアリルシアヌレートブレポリマー、トリブロモフェノールアリルエーテルなどが用いられ。本発明で、酸成分、アルコール成分、架橋剤は一種に限定するものではなく二種以上の併用も可能である。また、各種の活性および変性剤の添加も可能である。また、不饱和ポリエステルも一種に限定するものではなく二種以上の混合も可能である。

本発明の一般式〔1〕で表わされる付加反応型イミド系化合物は、ポリアミン、特に、ジアミン

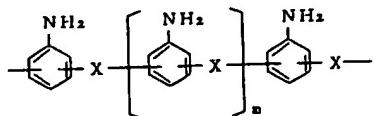
(61)

と反応して、可撓性のすぐれた耐熱材料となる。ここで、アミン系化合物は、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-アミノフェノール)エタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ブロバン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルホロブロバン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラフルオロブロバン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルファイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N-ビス

(62)

(4-アミノフェニル)メチルアミン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)-n-ブチルアミン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)アミン、m-アミノベンゾイル-p-アミノアニリド、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエート、4,4'-ジアミノアソベンゼン、3,3'-ジアミノアソベンゼン、ビス(3-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフインオキシド、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフインオキシド、1,5-ジアミノナフタリン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,1,4-オキサジアゾール、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,4(p-β-アミノ-β-ブチルフェニル)エーテル、p-ビス-2-(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2,11-ジアミノドテ

(63)



(式中、Xはメチレン基を含むアルキリデン基、mは平均0.1以上の数を示す。)で示されるポリアミンも有用である。特に、可撓性の付与に効果があるのは、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどジアミン化合物がある。

また、エポキシ化合物を添加することにより、耐熱性、成形加工性のすぐれた硬化物にもなる。

本発明でいうエポキシ化合物は、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3,4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、4,4'-ジ(1,2-エポキシエチル)ジフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-エ

(65)

カン、1,12-ジアミノオクタデカン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、2,5-ジメチレンヘキサメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルファイド、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンなどがあげられる。また、2,4-ジアミノジフェニルアミン、2,4-ジアミノ-5-メチルジフェニルアミン、2,4-ジアミノ-4'-メチルジフェニルアミン、1-アニリノ-2,4-ジアミノナフタレン、3,3'-ジアミノ-4-アニリノベンゾフェノンなどのN-アリール置換芳香族トリアミンがある。さらに、一般式

(64)

ポキシシクロヘキシル)プロパン、レゾルシンのグリシジルエーテル、フロログルシンのジグリシジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス-(2,3-エポキシシクロヘキサ-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)アジベート、N,N'-m-フェニレンビス(4,5-エポキシ-1,2-シクロヘキサンジカルボキシイミドなどの二官能のエポキシ化合物、パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ボリアリルグリシジルエーテル、1,3,5-トリ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラグリシドキシベンゾフェノン、フェノールホルムアルdehyドノボラツク樹脂のポリグリシジェーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルなどの三官能以上のエポキシ化合物、また、奥素化工エポキシ等のハロゲン化エポキ

(66)

シ化合物、あるいは、ヒダントインエポキシ化合物が用いられる。

また、フェノールホルムアルデヒド縮合物との組み合せ、あるいは、その組み合せにエポキシ化合物などを加えることにより、成形加工性が増し、また、溶剤に溶解しやすくなり、注型用の用途に使用することができる。

上記硬化剤は、用途、目的に応じて一種以上を使用することが出来る。

特に、フェノールノボラツク樹脂は、硬化樹脂の金属インサートに対する密着性、成形時の作業性などの点から、半導体封止用材料の硬化剤成分として好適である。

この樹脂組成物には、エポキシ化合物とノボラツク型フェノール樹脂の硬化反応を促進する効果が知られている公知の触媒を使用することが出来る。

このような触媒は、例えば、トリエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルペタンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミ

(67)

ン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリンなどの三級アミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノベタノールなどのオキシャルキルアミンやトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなどのアミン類がある。

また、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ベンジルメチルパルミチルアンモニウムクロライド、アリルドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムプロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテートなどの第四級アンモニウム塩がある。

また、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、

(68)

2-メチル-4-エチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール、1-アジン-2-ウンデジルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルホスフインテトラフェニルポレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルポレート、トリエチルアミンテトラフェニルポレート、N-メチルモルホリンテトラフェニルポレート、2-エチル-4-メチルイミダゾルテトラフェニルポレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾルテトラフェニルポレートなどのテトラフェニルポロン塩などがある。

また、アルミニウム、チタン、スズ、亜鉛、鉛およびジルコニウムのなかから選ばれた少なくとも一種の金属のアルコレート系化合物が、成分として用いられる。そのようなアルコレート系化合物は、例えば、アルミニウムメチレート、アルミニウムエチレート、アルミニウム-i-ブロビレート、アルミニウム-n-ブチレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウム、ジ-i-ブロビレ

(69)

風キレート化合物が使用される。例えば、トリス（2,4-ベンタンジオナート）アルミニウム、（2,4-ベンタンジオナート）ビス（エチルアセトアセタート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセタート）アルミニウム、ビス（エチルアセトアセタート）チタン、テトラキス（2,4-ベンタンジオナート）チタン、ジブチルビス（2,4-ベンタンジオナート）スズ、ジメチルビス（エチルアセトアセタート）スズ、ビス（2,4-ベンタンジオナート）亜鉛、ビス（エチルアセトアセタート）鉛、テトラキス（エチルアセトアセタート）ジルコニウムなどがある。

また、アルミニウム、チタン、スズ、亜鉛、鉛およびジルコニウムのなかから選ばれた少なくとも一種の金属のアルコレート系化合物が、成分として用いられる。そのようなアルコレート系化合物は、例えば、アルミニウムメチレート、アルミニウムエチレート、アルミニウム-i-ブロビレート、アルミニウム-n-ブチレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウム、ジ-i-ブロビレ

(70)

ート、エチルアルミニウム、ジエチレート、エチルアルミニウム、ジ-*i*-プロピレート、チタン、テトラ-*i*-プロピレート、スズ、テトラ-*i*-プロピレント、亜鉛、ジ-*i*-プロピレート、鉛、ジ-*i*-プロピレート、ジルコニウム、テトラ-*i*-プロピレートなどがあり、それらは一種もしくは二種以上使用されることが可能。また、その一部もしくは全部が重結合してなるプレポリマとして使用されてもよい。

また、1, 5-ジアザービシクロ(4, 2, 0)オクテン-5, 1, 8-ジアザービシクロ(7, 2, 0)ウンデセン-8, 1, 4-ジアザービシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 3-メチル-1, 4-ジアザビシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 3, 6, 7, 7-テトラメチル-1, 4-ジアザージシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 1, 5-ジアザービシクロ(3, 4, 0)ノネン-5, 1, 8-ジアザービシクロ(7, 3, 0)ドデセン-8, 1, 7-ジアザビクロ(4, 3, 0)ノネン-6, 1, 5-ジアザビクロ(4, 3,

(71)

イオン化放射線は、各種加速機からの電子線やコバルト-60等のアイソトープからのガンマ線等を用いることができる。

また、光硬化の際の光源には、太陽光線、タンゲステン灯、アーク灯、キヤノン灯、ハロゲンランプ、低圧あるいは高圧の水銀灯が使用される。

光硬化の際には、光増感剤の使用を制限するものではない。このようなものには、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンザスロン、 β -メチルアントラキノン、ベンゾフェノン、9, 10-フェナンスレンキノン、アントラキノン、ベンゾフェノン、5-ニトロアセナフテン、1-ニトロナフタレン、ミヒラーズケトンあるいは、エオシン、エリスロシン、アクリジンなどがあり、これらの一種以上を併用できる。

本発明の樹脂組成物には、その用途と目的に応じ、適宜各種の樹脂を使用出来る。使用可能な樹脂は、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、

(73)

0) デセン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 4, 0)トリデセン-8, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 3, 0)デセン-7, 9-メチル-1, 8-ジアザビシクロ(5, 3, 0)デセン-7, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 6-ジアザビシクロ(5, 5, 0)ドデセン-6, 1, 7-ジアザビシクロ(6, 5, 0)トリデセン-7, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 5, 0)テトラデセン-8, 1, 10-ジアザビシクロ(7, 3, 0)ドデセン-9, 1, 10-ジアザビシクロ(7, 4, 0)トリデセン-9, 1, 14-ジアザビシクロ(11, 3, 0)ヘキサデセン-13, 1, 14-ジアザビシクロ(11, 4, 0)ヘプタデセン-13などのジアザビシクローアルケン類なども有用である。これらの化合物は、目的と用途に応じて一種類以上を併用することもできる。

本発明の樹脂組成物を硬化させる手段は、上記の加熱方式以外に、イオン化放射線や光(紫外線)による硬化法を用いることができる。

(72)

不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、付加型イミド樹脂、ポリサルファイト樹脂、シリコーン系樹脂(シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン重合体を含む)、ポリブタジエン、及び該共重合体、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、バーフルオロエチレン、及び共重合体、ホスフアゼン系化合物(線状重合体、環状重合体及び、該共重合体を含む)、(メタ)アクリレート樹脂、あるいは、本発明の一般式(1)の二官能エポキシ化合物より、誘導される(メタ)アクリレート系化合物などを添加配合することも出来る。

本発明では樹脂組成物に、目的と用途に応じて、各種の無機質や添加剤を配合して用いることができる。それらの具体例をあければ、ジルコン、シリカ、溶融石英ガラス、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス、石英ガラス、ケイ酸カルシウム、石こう、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレー、カオリン、タルク、鉄粉、銅粉、マイカ、アスペスト、炭化珪素、窒化ホウ素、ニ硫化モリブデン、

(74)

鉛化合物、鉛酸化物、亜鉛等、チタン白、カーボンプラックなどの充填剤、あるいは、高級脂肪酸、ワックス類などの難型剤、エポキシシラン、ビニルシラン、アミノシラン、ボラン系化合物、アルコキシチタネット系化合物、アルミニウムキレート系化合物などのカツプリング剤などである。更に、公知の難燃化剤、例えば、アンチモン系化合物、燐系化合物、臭素や塩素を含む化合物を用いることができる。

本発明に於いて、一般式〔1〕で表わされる付加反応型のイミド系化合物は、有機溶剤に可溶性の状態で得ることが好ましい。

この化合物は溶液として、半導体素子などの表面に適用されることが望ましく、溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エタノール、2-ブロバノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、塩化炭化水素、あるいは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジ

(75)

メチルスルホオキシドなどの極性溶媒が挙げられる。

それら化合物の溶液は、半導体素子やリード線などの表面に塗布される（第1図3）塗布方法は、溶液中への素子およびリード線の浸漬、素子およびリード線上へのこの溶液の滴下、あるいは、スプレー、スピナ塗布などの方法がある。

上記のような方法によって化合物溶液を塗布された半導体素子やリード線は、次に光エネルギー又はノ及び少なくとも室温以上、特に好ましくは100～250°Cで加熱焼付け処理される。この処理によって、本発明の化合物は重合化、橋かけされて、素子上に保護被覆層を形成する。被覆層の厚さは、目的によって適宜、調整される。すなわち、LSIのソフト・エラー対策の々線遮蔽膜としては10～70μm、好ましくは、30～60μmの厚さが必要であり、多層配線化の層間絶縁膜としては、10μm以下、特に、1μm以下に形成されることが好ましい。それは溶液の濃度を、前者の場合には10重量パーセント付近、

(76)

後者の場合には1重量パーセント付近に、適宜、調整することによって達成される。

このようにして、第1図に示すように、例えば、下記の封止成形用エポキシ樹脂組成物6で、保護被覆層3をもつ素子2およびリード線1からなるものを封止成形することにより、樹脂封止型半導体装置を得る。

また、本発明の化合物溶液には、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、ビニルシランなどのシラン系カツプリング剤、あるいは、金属アルコレート、金属キレート系カツプリング剤、アルコキシチタネット系カツプリング剤、また、ポリブタジエン、及びブタジエン共重合体、シロキサン系化合物、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、各種の公知のフッ素系化合物などを配合することにより、半導体素子表面への耐着性、接着性の改善を図ると共に、被膜特性（可換性、耐クラック性）の向上を図ることも出来る。

<実施例1>

搅拌装置、分液ロート、温度計密着ガス導入管

(77)

をセットした1000mlの四つロフラス中に、無水マレイン酸19.6重量部と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）200mlを加え、5°C以下に保つた。

次いで、N,N'-ジアミノジフェニルメタン-[ビシクロ-(2·2·2)オクチーン-(7)-2·3·5·6-テトラカルボン酸-2:3,5:6-ジイミド]56.6重量部を、NMP400mlに溶解した溶液を、5°C以下に保つた上記無水マレイン酸溶液中に攪拌しながら滴下した。その後、40～50°Cで2時間反応させた後、無水酢酸200mlと、酢酸カリウム1.5重量部、トリエチルアミン0.8mlを添加し、60～80°Cで約三時間反応させた。

次いで、反応液を、3000mlの冷却水中に投入し、反応物を析出させ、濾過、洗浄した後、減圧下で一夜乾燥させ、本発明のイミド系化合物〔A〕を得た。

<実施例2>

実施例1のN,N'-ジアミノジフェニルメタ

(78)

ン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 56.6 重量部の替りに、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 105.6 重量部にした他は、実施例1と同じ条件で、反応を行ない、本発明のイミド系化合物〔B〕を得た。

<実施例3>

実施例1のN, N'-ジアミノジフェニルメタン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 56.6 重量部の替りに、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] ヘキサフルオロプロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 120 重量部にした他は、実施例1と同じ条件で反応を行ない、本発明のイミド系化合物〔C〕を得た。

(79)

次いで、この反応液を、3000mlの冷却水中に投入し、反応物を析出させ、滤過、洗浄した後、減圧下で一昼夜乾燥させ、本発明のイミド系化合物〔D〕を得た。

<実施例5>

実施例4の2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部の替りに、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] ヘキサフルオロプロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 120 重量部にした他は、実施例4と同じ条件で反応を行ない、本発明のイミド系化合物〔E〕を得た。

<実施例6>

搅拌装置、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管をセットした1000mlの四つロフラスコに、臭化シアン32重量部を、N, N'-ジメチルアミド (DMAC) 300mlを加え、5℃以下に保つた。

<実施例4>

搅拌装置、分液ロート、温度計、窒素ガス導入管をセットした1000mlの四つロフラスコ中に、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物30.4 重量部と、N, N'-ジメチルアセトアミド (DMAC) 300mlを加え、5℃以下に保つた。

次いで、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部を、DMAC 400mlに溶解した溶液を、5℃以下に保つたエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物溶液中に、窒素ガス雰囲気中で、搅拌しながら滴下した。その後、40~50℃で三時間反応させた後、無水酢酸200mlと酢酸ナトリウム2.0 重量部、トリエチルアミン2.0mlを添加し、60~80℃で約四時間反応させた。

(80)

セトアミド (DMAC) 100ml水50mlの混合溶媒中に溶解し、更に、炭酸カルシウム10重量部を加え、5℃以下に保つた。

次に、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部をDMAC 400mlに溶解した溶液を、5℃以下で、上記臭化シアン溶液に、窒素ガス雰囲気中、搅拌下、滴下した。その後、5~20℃で四時間反応させた。

次いで、反応液を3000mlの冷却水中に投入し、反応物を析出させ、滤過、洗浄した後、減圧下で一昼夜乾燥させ、本発明のジシアナミド系化合物〔A〕を得た。

<実施例7>

実施例6の2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フエニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部を、N, N'-ジメチルアミド (DMAC) 300mlを加え、5℃以下に保つた。

(82)

(81)

D) 106重量部の替りに、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン-〔ビシクロ-(2・2・2)オクチーン-7〕-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド]120重量部にした他は、実施例6と同じ条件で反応を行ない、本発明のジシアナミド系化合物(B)を得た。

<実施例8~18>

実施例1~5で得た、付加反応型イミド系化合物(A), (B), (C), (D)および(E)を採り上げ、これに、N, N'-4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン-〔ビシクロ-(2・2・2)オクチーン-7〕-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド)。

エポキシ化合物DEN438(フェノールノボラツク型エポキシ、チバ社製)。

(83)

並びに、硬化促進剤として、ジシアングニアミドとイミダゾール系2E4MZ-CN(四国化成社製)を、第1表に示した所定量配合した。次いで、この配合物に更に、カップリング剤として、エポキシシランKBM403(信越化学社製)0.8重量部と、アシレート型チタネット径S-181(日本ソーダ社製)3.2重量部、溶融石英ガラス粉40重量パーセント、平均粒径1μmの球状アルミナ40重量パーセント、離型剤としてヘキストワックスE2.5重量部を加えた。

次いで、75~85℃に加熱した8インチ径の二本ロールで八分間加熱混練した後、冷却し、粗粉碎して、目的の半導体封止用樹脂組成物を得た。

樹脂組成物を、180℃, 70kg/cm², 1.5分の条件でトランスファ成形した硬化物より、吸水率を測定した結果を第1表に示した。

また、この樹脂組成物を用いて、1MビットDRAMメモリLSIを、180℃, 70kg/cm², 1.5分の条件でトランスファ成形した。それぞれ五十個の樹脂封止型LSIを、121℃, 2気圧

(84)

圧過飽和水蒸気中〔プレツシャークシカーテスト(PCT)〕に所定時間放置後、取り出してLSIが電気的に正常に動作するか否かをチェックした。不良品については、それが、LSI素子上の金属(A&)配線の腐食により生じたものであることの確認を行なつた。この不良率の発生状況の程度により、樹脂封止型LSIの耐湿信頼性を評価した。また、半田浴(260℃)に十五秒間没漬した後、上記と同じ耐湿信頼性の評価を行なつた。それらの結果を第1表に示す。

(85)

第 1 表

素 材 並びに 特 性	実 施 例	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	比 値 列
イ ミ ク 系 化 合 物 (A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
(B)													
(C)													
(D)													
(E)													
N,N'-4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン	50												50
2,2-ビス[4-(4-マレイミドエノキシ)フェニル]ヘキサフルオロブロパン	50												50
2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブロパン	50												50
2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブロバン-(ピクロ-2,2-2)-オクチノ-(7)-2,3-5,6テトラカルボン酸-2:3.5:6シイミド	50												25
エ ポ キ シ 化 合 物 D E N 4 3 8													
ジ シ ア ン ジ ア ミ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
イ ミ ダ ゾ - ル 2 E 4 M Z - C N	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
吸 水 率 (%)	1.1	0.8	1.2	0.9	1.7	1.7	0.8	0.9	0.8	0.6	0.5	2.3	
ガ ラ ス 転 移 點 (℃) at 1 8 0 ℃	251	250	257	266	222	255	258	257	259	253	250	220	
曲げ強さ (kg / cm)	680	685	685	695	590	690	693	696	690	610	605	590	
L S I の耐湿性 P C T 2 5 0 0 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
不良率 (%)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32
半田浴 清洗後 の P C T 2 5 0 0 h	13	0	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	91
不良率 (%)	2 5 0 0 h	56	3	12	9	9	8	6	5	7	0	0	100

(66)

<実施例 19～29>

実施例 1 と実施例 3 で得た、付加反応型イミド系化合物〔A〕と〔C〕、並びに、実施例 6 と実施例 7 で得た付加反応型ジシアナミド系化合物〔A〕と〔B〕を探り上げ、これらに、不飽和ポリエステル PS-518（日立化成社製：ステレン 40 重量パーセント含む）、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、オルトジアリルビスフェノール F、2,2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、トリアリルイソシアヌレート、並びに、硬化促進剤として、ベンゾグアナミン、ジシアンジアミド、ジクシリバーオキサイドを、第 2 表に示した所定量配合した。次いで、実施例 8 と同じ添加剤を加え同じ方法で半導体封止用樹脂組成物を得た後、実施例 8 の方法で硬化物及び樹脂封止型半導体装置を作成し、各種試験を行なつた。それらの結果を第 2 表に示した。

(87)

我 2 第

実施例		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
柔材並びに特性 イミド系化合物	(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	25
シジアミド系化合物	(B)											25
不飽和ポリエステルPS-518	50											25
2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル) ヘキサフルオロブロバン	20											25
オルト-ジアリルビスフェノールF	10	50										25
2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル) ルブロバン	20											30
トリニアリルイソシアヌレート		50										50
ベンゾグアナミド	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	3
ジクミルバーオキサチウム(%)	1.4	0.8	1.2	1.2	1.3	1.4	0.7	0.6	0.7	0.5	0.6	2
ガラス転移点(℃)	180	252	253	249	250	177	233	236	238	248	254	2
曲げ強さ(kg/cm)	at 180°C	310	640	616	604	597	315	622	614	592	626	617
L.S.I.の耐湿性	PCT 2500h	8	3	5	7	15	2	0	1	0	0	0
不良率(%)	" 3000h	29	18	20	23	34	41	7	3	6	1	2
平田浴浸後	PCT 1500h	14	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0
不良率(%)	" 2000h	69	0	2	1	5	63	0	0	1	0	1
	" 2500h	100	7	20	16	26	100	5	2	10	1	1

(88)

<実施例 3 0 >

スミエボキシESA-011（住友化学製ビスフェノールA型エボキシ樹脂、エボキシ当量480）80重量部、実施例5のイミド系化合物〔E〕20重量部をメチルエチルケトン40重量部、N-メチルピロリドン40重量部に溶解させ、ジシアングアミド1.6重量部、1,2,3-ベンゾトリアゾール(B7A)2.0重量部を添加し均一に溶解してエボキシ樹脂組成物を得た。この組成物をガラスクロス（カネボウ硝子織維社製KS-1600平織り）に含浸し、風乾後130℃に恒温槽中で25分間加熱することによりプリプレグを得た。

プリプレグ六層を160℃、100kg/cm²、20分の条件でプレス成形し、さらに180℃、60分恒温槽中で後硬化して積層板を得た。また、銅箔（古河電工社製32μm）とプリプレグ六層より、前述と同じ条件で銅張り積層板を得た。得られたこれらの積層板をJIS-6481に準じて測定した。特性は次の通りである。

(89)

吸水率 0.5重量パーセント(PCT24時間後)

ビール強度	2.2 kg/cm (室温)
"	1.8 kg/cm (160℃)
誘電率	3.2 (室温)

<実施例 3 1 >

実施例3のイミド系化合物〔C〕をトルエンN-メチル-2-ピロリドン等量混合液に溶解して、1重量%の樹脂溶液を調製した。この溶液を、多層（二層）配線絶縁膜として用いた場合の素子構造を、第2図、第3図に示した。

素子の構成は、Si素子基板上に、SiO₂絶縁層、ポリシリコン層、更に、第一層目のアルミニウム配線（4-I）を形成した後、樹脂被覆材料を塗布（スピナー使用）、焼付け（250℃、60分間）した（3-I）のうち、ポジレジストを塗布して、マルホールのバーニングを行なつた。次いで、CF₄-O₂を反応ガスとしてプラズマエッチした。次いでO₂を反応ガスとするプラズマアシシャーによってポジレジストを除去した。

次いで、第二層目のアルミニウム配線（4-II）

(90)

を形成した後、さらに、上述の樹脂液を塗布、焼付け（前述の条件と同じ）した。（3-II層）

なお、第2図は、第二層目の被覆樹脂として、ポリイミド樹脂（日立化成製PIQ）を用いた場合（五層）を示した。

本発明の半導体装置を、フェノールノボラツク樹脂を硬化剤としたエボキシ系樹脂成形材料を用いて樹脂パッケージしたメモリ用LSI製品（1MビットDRAMメモリ）は、85℃、85%相対湿度中でバイアス印加放置で、三千時間後も、Al配線の腐食による断線故障の発生はなく、耐湿信頼性のすぐれたLSIを得た。

(封着用エボキシ樹脂組成物)

ノボラツク型エボキシ樹脂	100重量部
フェノール～ホルムアルデヒド樹脂	55重量部
イミダゾール系触媒	3重量部
溶融石英ガラス粉	480重量部
エボキシシラン	2重量部
ヘキストワツクス	2重量部

(91)

カーボンプラシク

1重量部

上記配合組成物を、70～80℃に加熱した二本ロールで十分間、混練した後、粗粉碎して封止用樹脂組成物を作成した。

この被覆を施された半導体素子は、樹脂封止の他、キヤン、半田融着セラミック、ガラス融着セラミックなどを用いた封止が採用出来る。

【発明の効果】

本発明の付加反応型イミド系化合物は、半導体封止材料として、十分適用可能なすぐれた成形加工性を持ち、しかも、硬化物は、耐熱性、耐湿性にすぐれている。また、その化合物をベースとした組成物で封止した半導体装置は耐熱性、耐湿信頼性にすぐれている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の樹脂組成物を被覆材として用いた樹脂封止型半導体装置の断面図、第2図及び第3図は、本発明の樹脂組成物を多層配線層間絶縁膜に用いた場合のLSIの部分断面図である。1…リード線、2…半導体素子、3…保護被覆樹

(92)

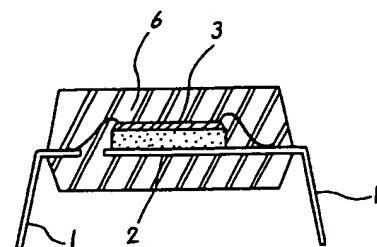
脂、5…総合型ポリイミドPIQ、6…モールド

樹脂、7…熱酸化膜。

代理人 弁理士 小川勝男

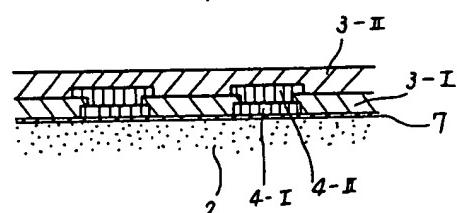


第 1 図



(83)

第 2 図



第 3 図

